

저압크로마토그래피를 이용한 Dy/Ho 분리 시 온도와 유속의 영향

박계성, 김준수, 이진영, 윤호성, 김철주
한국지질자원연구원 자원활용연구부

Effect of Temperature and Velocity on the Separation of Dy/Ho by Low Pressure Liquid Chromatography

Kye-Sung Park, Joon-Soo Kim, Jin-Young Lee, Ho-Sung Yoon and Chul-Joo Kim
Minerals & Materials Processing Division,
Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources(KIGAM)

초록

본 연구에서는 추출제가 함유된 추출레진(75~150 μ m)으로 채워진 저압액체크로마토그래피를 이용하여 용리온도(20~60 $^{\circ}$ C)와 유속(1.41~7.04cm/min)에 따른 Dy와 Ho의 분리특성을 조사하였다.

용리액인 HCl의 농도는 0.25~0.5mol/L가 적절한 것으로 판단되며, HCl 0.5mol/L 이상에서는 분리효과가 거의 없었다. 일정한 용리액 농도에서 유속이 느릴수록, column의 온도가 높을수록 분리도와 해상도는 개선되었으며, 유속이 느릴수록 용리액의 소모량은 감소, 분리 시간은 증가하였다. 적정조건인 용리온도 60 $^{\circ}$ C, 유속 7.04cm/min, HCl 0.25mol/L에서 분리도는 α_{Dy}^{Ho} = 1.36로 가장 높았다.

1. 서론

최근에 각종 희토류를 활용한 첨단소재가 다양하게 연구 개발되어 희토류 화합물의 수요가 급격히 증가하고 있다. 그러나 희토광물을 보유하고 있는 국가들은 극히 제한되어 있어 희토류 원료소재의 공급이 원활하지 않는다면 재활용을 통한 원료소재의 확보가 필요하다.

희토류 원소 분리기술은 원자번호가 증가함에 따라 다른 화합물과의 결합력을 나타내는 안정도 상수가 증가하는 현상을 이용한 이온교환법¹⁾과 용매추출 분리법²⁾이 대표적으로 알려져 있다. 특히 용매추출법에 의한 희토류의 일반적인 분리·정제기술은 1960년대 이후 최대 희토류 매장국인 중국의 집중적인 투자에 의해 확립되었으나, 산업의 첨단화에 따라 수요가 증가하고 있는 고순도 희토류 원료소재를 생산하기 위해서는 소요 분리 단수가 지나치게 과다하여 공정 조업이 어렵고 운전비용 또한 과다하게 소요된다.

중희토류의 경우 원소 간 분리계수가 적어 기존의 금속분리 기술로는 고순도의 희토류 화합물을 얻기는 쉽지 않다. 추출 크로마토그래피법³⁾은 1980년대 중국에서 개발된 신 분리 공정으로 이온교환법의 장점인 높은 다단분리의 고효율과 용매추출 분리법의 장점인 높은 선택도 및 분리효율을 모두 지닌 추출레진을 사용하는 공정이다. 추출크로마토그래피법의 경우 높은 다단분리 효율로 공정의 집적화가 가능하고 공정의 가변성이 커서 다품종 소량 생산이 가능하다.

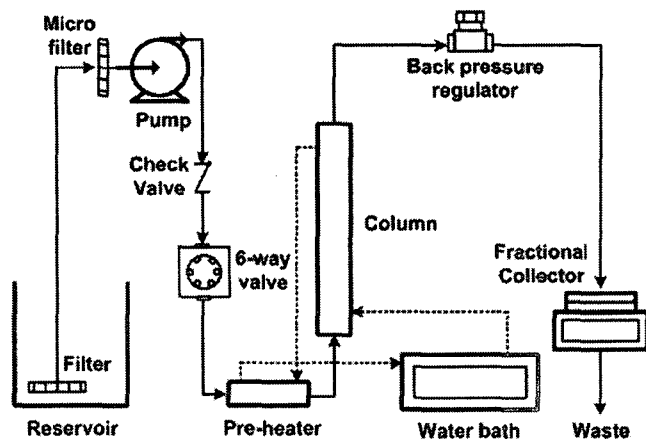


Fig. 1. Schematic diagram of extraction chromatography

Table 1. Specifications of reagents

Reagents	Purities	Manufactures
Dy ₂ O ₃	99.9%	China
Ho ₂ O ₃	99.9%	China
HCl	36.0%	DONGWOO FINE-CHEM

Table 2. Chemical composition of rare earth solution

Rare Earth Elementals	Concentration (ppm)
Dy	15950
Ho	14550

본 연구에서는 희토류인 Ho과 Dy을 대상으로 추출레진을 충전한 저압액체크로마토그래피장치를 사용하여 용리온도와 유속에 따른 분리특성을 파악하고자 하였다.

2. 실험장치 및 방법

희토류 원소의 용리현상을 파악하기 위하여 제작된 저압액체크로마토그래피(LPLC, Low Pressure Liquid Chromatography) 장치의 개략도를 Fig. 1에 도시하였다. 사용된 시약과 시료용액의 분석 결과를 각각 Table 1과 Table 2에 나타내었다.

추출 충전제로 희토류 원소 분리 시 효과가 인정된 물질인 P₅₀₇을 사용하였다. P₅₀₇은 80℃에서 24시간 이상 건조시킨 뒤 9g을 정량하여 하부가 glass wool로 채워진 column내에 빈공간이 발생하지 않도록 주입한 후 상부를 유리섬유로 막았다. Column내에 P₅₀₇이 충분히 팽윤되도록 HCl 1.5mol/L를 사용하여 24시간동안 5ml/min으로 흘려주었다.

Column은 polytetrafluorethylene 재질을 사용하여 제작하였으며, 규격은 O.D. 1.27 cm, I.D 0.95cm, L 24cm로 총 유효부피가 17mL가 되도록 하였다. 제조된 희토 혼합용액의 주입이 용이하도록 injector(VALCO, 6 port 2 pos. valve)와 syringe를 사용하였다. Injector의 sample loop는 0.5ml를 사용하였다. Column의 온도 조절을 위해 column의 외부에 water jacket을 장착하였으며 water bath(JEIO TECH, CW-10G)를 사용하여 일정온도(온도범위 : 20~60℃)를 유지하도록 하였다.

용리액의 이동을 위해 정량펌프(FLUID METERING, INC., model QVG50)와 column으로부터 용출되는 용리액을 채취하기 위한 fractional collector(BIO-RAD, model 2110)를 사용하였다.

크로마토그래피에서 분리 효율의 척도로서 이용되는 분리도(Resolution value : α)는 아래의 식(1)으로 표현된다⁴⁾.

$$\alpha_{B}^{A} = \frac{2(t_{B} - t_{A})}{W_{A} + W_{B}} \quad (1)$$

여기서 t_A , t_B 는 용질 A, B의 peak 위치이며 W_A , W_B 는 용질 A, B의 peak 밑면 길이이다.

4. 결과 및 토론

4. 1. HCl 농도의 영향

추출크로마토그래피법에서 H^+ 의 농도는 역추출 반응의 주요한 변수로 작용한다. H^+ 의 농도가 높다면 추출 증진제에서 용리액으로 역추출 반응이 빠르게 진행되어 희토원소 분리가 거의 이루어지지 않을 것이며, 반대로 H^+ 의 농도가 낮다면 분리시간이 길어져 분리공정의 효율과 경제성이 떨어질 것이다. Yukio, N.와 Yao, B.는 추출크로마토그래피법의 경우 추출 과정과 역추출 과정을 반복하여 희토류 이온 띠를 형성해야 하는데 용리액의 농도가 증가함에 따라 추출 과정보다 역추출 과정이 더 잘 일어나기 때문에 희토류 이온 띠가 형성하지 않아 분리효율이 감소하는 단점이 있다고 보고하였다⁵⁾.

HCl 농도에 대한 영향을 보기 위해 온도와 유속을 $20^{\circ}C$ 와 $7.04cm/min$ 로 고정 시키고 HCl의 농도를 0.25, 0.5, 0.75, 1 mol/L로 변화시킨 결과를 Fig. 2에 도시하였다. HCl 1mol/L의 경우 분리도는 $\alpha_{Dy}^{Ho} = 0.11$ 로 거의 분리되지 않았다. 그러나 Dy과 Ho이 30분 이내에 column에서 제거되므로 희토원소의 분리목적 보다는 column 세척용으로 적절한 농도임을 알 수 있다.

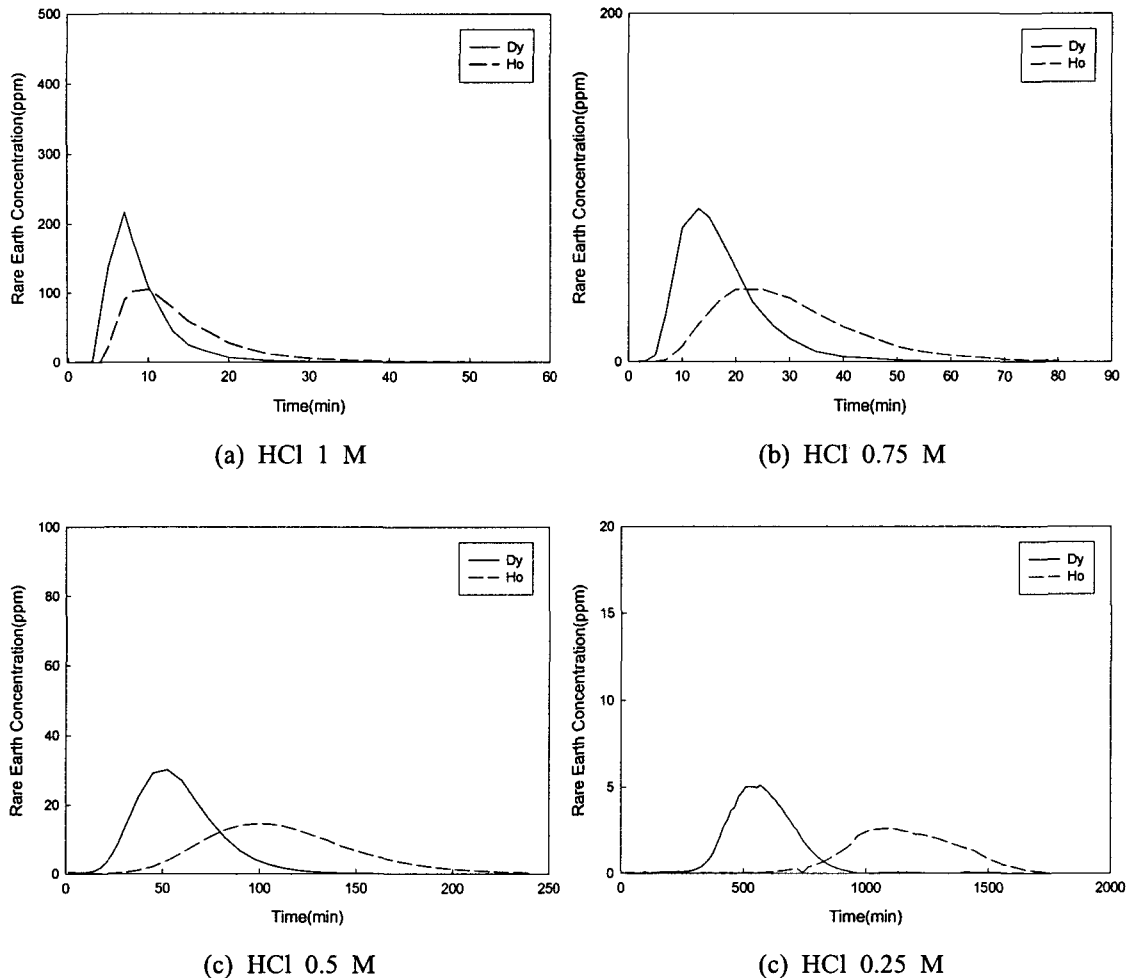


Fig. 2. Chromatogram of Dy and Ho for various HCl concentrations of eluents at $20^{\circ}C$ and $7.04cm/min$

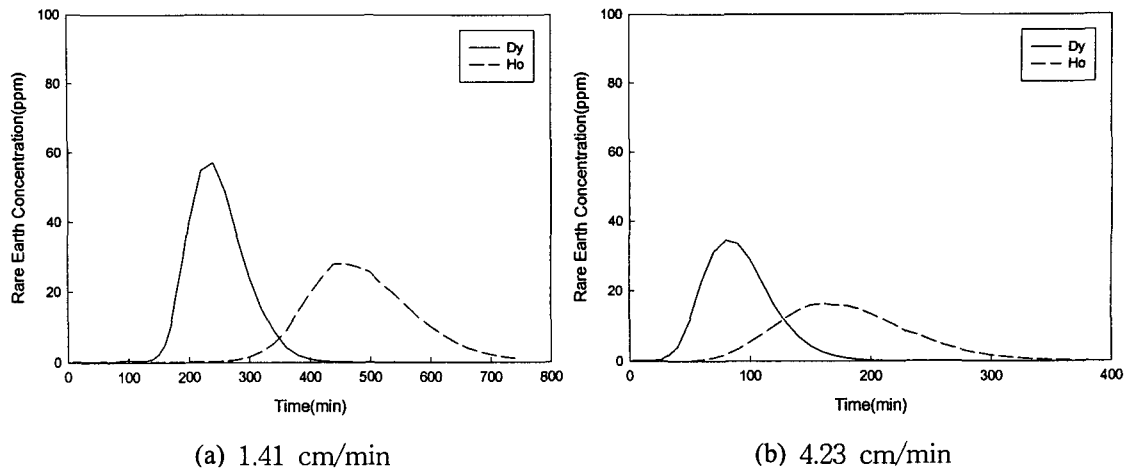


Fig. 3. Chromatogram of Dy and Ho for various liner velocity of eluents at 20°C and HCl 0.5mol/L

HCl 0.25mol/L의 경우 분리도는 $\alpha_{Dy}^{Ho} = 1.01$ 로 분리가 시작되었음을 알 수 있으며 분리 시간과 용리액의 소모량이 각각 1700분과 8500mL로 가장 컸다. 상기의 실험조건에서 Dy는 HCl 0.25mol/L로 750분간 주기조작을 통하여 분리하고 이후 30분간 HCl 1mol/L을 용리액으로 사용하여 혼합용액(Dy와 Ho)과 Ho를 각각 포집하면 전체적인 분리시간과 용리액의 소모량이 40%이상 감소하는 효과가 있다.

이상의 결과를 보면 HCl의 농도는 0.25mol/L이 적절한 것으로 판단되며 HCl 1mol/L을 적절히 활용한다면 분리시간과 용리액의 소모를 줄일 수 있다.

4. 2. 유속의 영향

Column의 효율은 유속에 따라 증가하며 최적 유속에 도달한 후 감소하기 시작한다. 빠른 유속에서는 생산량이 증가하지만 용리액의 소모가 크고 분리도면에서 불리하다⁴⁾.

크로마토그래피에서 이동상의 유속은 이동상과 정지상 사이에 평형을 이룰 수 있는 변수로 작용한다. 실험변수 중 온도와 HCl 농도를 20°C와 0.5mol/L로 고정시키고 유속을 1.41과 4.23cm/min로 실험한 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

유속 4.23cm/min의 경우 분리도는 $\alpha_{Dy}^{Ho} = 0.43$ 으로 유속 7.04cm/min[Fig. 2. (c)]과 비교하면 Dy, Ho간의 분리도가 다소 증가한 것을 알 수 있다. 유속 1.41cm/min의 경우 분리도는 $\alpha_{Dy}^{Ho} = 0.92$ 로 분리도가 크게 증가하였고 해상도도 개선되어, 보다 낮은 유량에서 완전한 분리를 얻을 수 있을 것으로 예상된다. 용리액의 소모량을 보면 유속 1.41, 4.23, 7.04 cm/min에서 각각 750, 1050, 1200mL로 유속이 느릴수록 용리액의 소모량이 감소하는 경향이 관찰되었다. 전반적으로 유속의 변화는 peak의 위치에 영향을 주기 때문에 분리시간에 큰 영향을 미치는 것으로 판단된다.

이상의 결과를 보면 일정한 용리액 농도에서 유속이 느릴수록 분리도와 해상도는 개선되며 용리액의 소모량이 감소하나 분리시간이 증가함을 알 수 있다.

4. 3. 온도의 영향

Yu Zongsen와 Chen Minbo에 따르면 용매추출법의 경우 온도가 증가함에 따라 분리계수가 증가한다. 즉, 온도가 증가함에 따라 2개의 수소결합을 이룬 HEH(EHP)의 dimer 구조

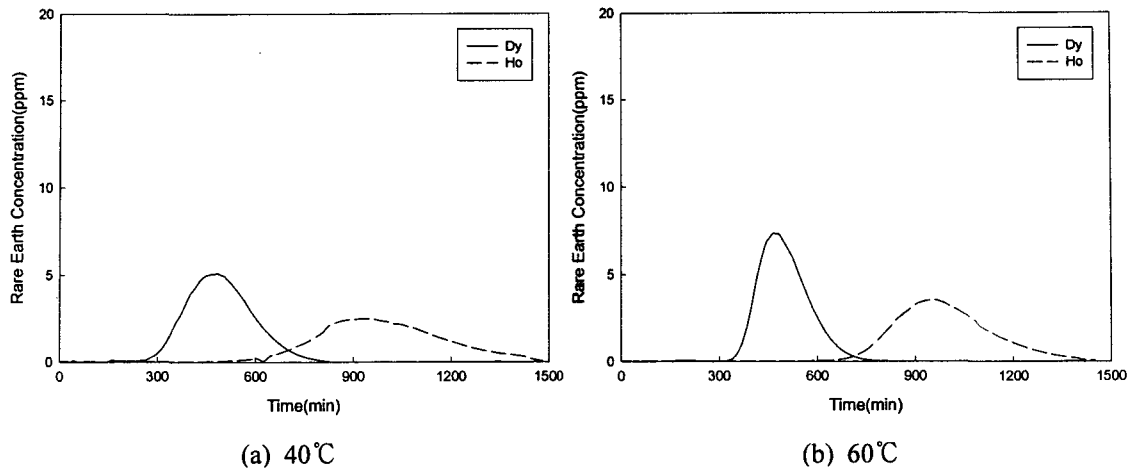


Fig. 4. Chromatogram of Dy and Ho for various temperature at 7.04cm/min and HCl 0.25mol/L

중 수소결합이 약화되어 희토류 원소들과의 결합이 활발해지기 때문에 분리도가 상승한다⁶⁾.

Fig. 9는 온도의 영향을 알아보기 위해 유속 7.04cm/min, HCl 농도 0.25mol/L로 고정하고 온도를 40°C와 60°C로 하였을 때 크로마토그램을 나타낸 것이다. Column 온도가 40°C인 경우 분리도는 $\alpha_{Dy}^{Ho} = 1.12$ 였으며, 60°C인 경우 분리도는 $\alpha_{Dy}^{Ho} = 1.36$ 로 계산되었다. Column 온도 60°C를 40°C와 비교하면 분리도는 23% 증가하였고 해상도가 개선되었으며 peak의 위치에 큰 변화가 없어 분리시간도 거의 일정하였다.

이상의 결과를 보면 온도가 올라감에 따라 분리도와 해상도는 개선되나 분리시간은 변화가 거의 없음을 알 수 있다.

5. 참고문헌

1. N. E. Topp and D. D. Young, "Separation of the rare earth elements by ion-exchange chromatography : I. The use of $NH_4^+-H^+$ development columns", J. of Chromatography A, 14(1964), 464-468
2. Akira Hino, Syouhei Nishihama, Takayuki Hirai and Isao Komasaawa, "Practical study of liquid-liquid extraction process for separation of rare earth elements with Bis(2-ethylhexyl)phosphinic acid" J. Chem. Eng. of Japan, 30(1997), No. 6, 1040-1046
3. Rajmund Dybczyski, "Role of ion-exchange and extraction chromatography in neutron activation analysis", J. of Chromatography A, 600(1992), 17-36
4. 노경호, 최대기, 황경엽, 이윤용, "크로마토그래피를 이용한 분리", 공업화학, 8(1990), No. 4, 425~434
5. Yukio, N., Yao, B., "Recovery and Separation of Lanthanum(III), Aluminum(III), Cobalt(II), and Nickel(II) from Misch Metal by Solvent Extraction Using Bis(2-ethylhexyl)phosphinic Acid", J. Separation Sci. and Tech., 32(1997), No. 6, 1053-1065
6. Yu Zongsen and Chen Minbo, "Rare Earth Elements and Their Applications", Met. Industry Press, Beijing, China(1995), 61-97